# Abstract of JP 48-095490 A

## AB- <BASIC> JP 48095490 A

Monomer mixts. contg. methylmethacrylate are polymsd. in the presence of crosslinked (by exposure to light or actinic rays) polymethylmethacrylate. In an example, 10 pts. product obtained by exposing polymethylmethacrylate contg. 1 mole % ethylene glycol dimethacrylate to gamma ray (2000 curie) for 10 hrs. at 25 degrees was swollen with 90 pts. methylmethacrylate, mixed with 0.05 wt.% (w.r.t. methylmethacrylate) alpha, alpha'-azobisisobutyronitrile, introduced to a cell of reinforced glass, kept for 12 hrs. at 60 degrees, and cured for 3 hrs. at 110 degrees to give an acrylic sheet (3 mm thickness) with heat deformation temp. 115 degrees (ASTM D-256).



特許庁長官井土成久 殿

発明の名称 かイリョウ 改良されたアクリル樹脂の製造方法

京都府京都市左京区吉田神楽岡町3-16 ・ 勤 (ほか1名)

特許出願 

(003) 旭化成工类株式会社 代表者

**〒104 東京都中央区銀出6丁目4番5号 土塁ビル5階。..** 

形

和 お (571) 9920番

5. 添付書類の目録

明細書 1 通 麻害副本 1通 委任状 **川阪本本本北** 

特許厅 47. 3.22

47 028049.

19 日本国特許庁

# 公開特許公報

①特開昭 48 95490

昭48.(1973)12. 7 43公開日

②特願昭 47-28049

②出願日「昭47.(197之) 3. 22

審查請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

62日本分類

7009 45 7009 45 2608/62.2 260C162.1

6653 45

260A103

6653 45

260A23 260A22

6653 45 7253 45

260C4

7253 45

136 621

1. 発明の名称

改良されたアクリル樹脂の製造方法

特許請求の範囲

粉末状のメチルメタアクリレートポリマーに、 多官能性の二重結合型化合物または三重結合型 化合物の存在下、放射線または光を照射させる ことによって得られる力権ポリマーの共存下に おいて、メチルメタアグリレートを主成分とす るモノマーを重合させることを特徴とする改良 されたアクリル樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、粉末状のメチルメタアクリレート ポリマーに、多官能性の二重結合型化合物また は三重結合型化合物の存在下、放射線をたは光 を照射させることによって得られる力橋ポリマ ーの共存下において、メチルメタアクリレート を主成分とするモノマーを重合させることを特 敬とする、耐熱性の改良されたアクリル樹脂の

製造方法に関するものである。

アクリル樹脂は、透明性、耐候性が極めて優 れていることから、その成形物は光学部品、照 明器具、屋外照明看板などに使用されている。 しかしながら、このものは、同じく透明性の優 れているポリカーポネート樹脂と比較すると、 耐熱性、耐衝撃性の点で若干劣っている。

本発明によって製造されたアクリル樹脂は、 通常のアクリル樹脂および熱硬化性のアクリル 樹脂と比較して、透明性および耐候性の点で同 様に良好であり、その上、耐熱性にまさり、し かも熱硬化性アクリル樹脂と異なりカ橋が部分 的に行なわれているため、樹脂自体に熱可塑性 があり、成形物の熱成形加工が可能であるとい 5 すぐれた特徴を有する。

従来、アクリル樹脂の耐熱性を改良するため に、メチルメタアクリレートモノマーに、カ楯 削として多官能性モノマー、たとえば、エチレ ングリコールジメタアクリレート、ヒドロキジ エチルメタクリレート、クリシジルメタクリレ

# **韓国 昭48-95490** (2)

ートなどを添加し、カ機 重合させるという技術が知られている。しかしながら、このようにカ機されたポリマーは、耐熱性は良好であるが、熱硬化性を示し、熱による成形加工が殆んど不可能である。

たとえば、メチルメタアクリレートモノマーに、エチレングリコールシメタアクリレートと、ラシカル重合触媒のα。αーアゾビスインプチロニトリルとを添加し、これを、2枚の強化ガラス板と軟質塩化ビニル製チューブとを用いて組立てられたセル(CeB8)中で注型重合させた場合は、熱硬化性のシートが得られるが、このものは良好な耐熱性を示す反面以後の工程における熱成形加工は困難であるという欠点を有する。

本発明者らは、とのような技術上の困難性を 克服するために、鋭意研究を重ねた結果、粒径 20mm以下、好ましくは1.5 mm以下のメチルメタア クリレートポリマーに、多官能性二重結合型化 合物または三重結合型化合物の存在下、放射線

懸濁させ、重合して得られたアクリル樹脂より も耐熱性が使れている。

この理由は、メチルメタアクリレートを、ポリマー状でカ橋した場合と、モノマー状でカ橋した場合とでカ橋構造に差違があるためと考えられる。

粉末状メテルメタアクリレートポリマーにカ糖を形成させるためには、粒径20mm以下、好主したのの粉末状メチルメクアクリレートモファーに、メチルメクアクリレートモファーを1~10 重最 名き役させたのち、これをアクリレーを1~10 重最 名き役させたのち、これを正正の多官能性工事結合型を担ける。などの存在のようによりませんがあれる。かによりませんがあれる。かによりませんがあれる。かによりませんがあれる。かによりませんがあれる。かによりませんがあれる。かによりませんがあれる。かによりませんがある。ないメアクリレーを含めませんがある。ないアクリレーを含めないというによりませんがある。かによりませんがある。ないアクリレーを含めませんがある。ないアクリレーを含める方法、ボリマーをスプレーを表して対しておりませる方法、ボリマーにカーにあるためには、ために対しておきませんがある。ボリマーにカーによりませんがある。ボリマーにカーによりませんがある。ボリマーにカーにあるために対しておいては、セート・ボリマーにカーにあるために対していませんが、セードが表していませんがある。

または光を照射させて得られる力橋ポリマーを、 メチルメタアクリレートを主成分とするモノマーに影響懸濁させたのち重合を行なうと、耐熱 性が優れ、且つ熱成形加工が可能であるアクリ ル樹脂が得られるということを見出し、この知 見に基づいて本発明を完成するに到った。

性を示さない溶媒(ヘキサン、石油エーテルな ど)でモノマーを稀釈し、との溶液にポリマー を浸渍させたのち溶媒だけを除去する方法など がある。またこの場合、メチルメタアクリレー トモノマーの懸濁重合または塊状重合を不完全 に行ない、ポリマー中にモノマーが残留した状 態の粉末ポリマーを最初から製造するととも可 能である。メチルメタアクリレートポリマー中 のメチルメタアクリレートモノマーの含有量は 1~10重量のが好ましく、10重量のを越える場。 合は、メチルメタアクリレートポリマーを溶解。 させる傾向があり、粉末状を保持するととが困 難となる。カ橋度は、メチルメタアクリレート ポリマー中のモノマーの含有量、放射線の線量 率、光の波長分布および強度、放射線および光 の照射温度、照射時間によって任意に制御する ことがてきる。

さらに、他のカ橋方法の例を示すと、粉末状 メチルメタアクリレートポリマーに、プロピオ ール酸、プロパルギルメタアクリレート、シブ

#### 特別 网48-95490(3)

ロバルギルマレート、ジプロバルギルフタレー ト、シブロバルギルイダコネート、ジブロバル ギルテレフタレートなどの三重結合型化合物、 またはエチレングリコールジメタアクリレート、 ジエチレングリコールジメタアクリレート。ト リエチレングリコールジメタアクリレート、ポ リエチレングリコールジメタアクリレート、1 3ープチレングリコールジメタアクリレート... トリメチロールブロパン・トリメタアグリレー ト、ペンタエリスリトール・テトラメタアクリ レート、エチレングリコールジアクリレート、 ジエチレングリコールジアクリレート、トリエ チレングリコールジアクリレート、ポリエチレ ングリコールジアクリレート、1 .3 ープチレ ングリコールジアクリレート、トリメチロール プロパン・トリアクリレート、ペンタエリスリ トール・テトラアクリレート、ジアリルマレー ・ト、ジアリルフタレート、ジアリルイタコネー ト、トリアリルジアヌレートなどの多官能性二 重結合型化合物を含浸させたのち、好ましくは

酸素の存在しない条件下で、放射線または光を 照射させる方法がある。粉末状メチルメタアク リレートポリマーに多官能性二重結合型化合物 または三重結合型化合物を含浸させる方法とし ては、蒸気を吸激させる方法、液状でスプレー する方法、ポリマーに対して溶解性を示さない 密媒(ヘキサン、石油エーテルなど)で稀釈し との容液にポリマーを浸漬させたのち溶媒を除 去する方法などがある。この場合の含役量は、 メチルメタアクリレートポリマーに対して1~ 10モル男が好ましく、10モル男を越える時は、 メチルメタアクリレートポリマーを溶解させる 傾向があり、粉末状を保持することが困難とな る。カ橋度は多官能性二重結合型化合物または 三重結合型化合物の含浸量、放射線の線量率、 光の波長分布および強度、放射線または光の照 射温度、照射時間によって任意に制御すること ができる。

カ橋させるべき粉末状メチルメタアクリレー トポリマーの粒径は、可及的に小さいことが良

く、20mm以下、好ましくは1.5 mm以下である。2.0 mm を越える場合は、カ橋を行なった後、これをメチルメタアクリレートを主成分とするモノマーに膨倒させても、均一に分散させることが因難となり、このゲル液を、たとえば、強化ガラス板のセル中で塊状重合させた場合は、重合が不均一に進行し、重合収縮が不均一となる結果、表面に肌荒れを生じたシートが得られるにすぎない。

また、本発明に使用するカ橋ポリマーのカ橋 度は、ゲル分率(全ポリマー重量に対するアセトン不溶部分の重量%)で表わしで、15%以上、 好ましくは20%以上である。15%以下の場合は、 不発明のアクリル樹脂の耐熱性改良効果が小さく、また本発明の方法に従って、メチルメタア クリレートを主成分とするモノマーに影問懸濁 させる場合に、溶液粘度が上昇するため、添加 量を増大させるととができない。

本発明にいうノチルノタアクリレートを主成 分とするモノマーとは、ノチルメタアクリレー

特開 昭48-95490 (4)

するモノマー95~65部に対して5~35部の範囲 で選定するのが好ましい。5部以下ではアクリ ル樹脂の耐熱性改良効果が殆んどなく、他方35 部を越える場合は、ゲル彫欄が不完全となるの みならず、重合後の成形物の熱成形加工性が失 われる。

粉末状の力機ボリマーを、メチルメタアクリレートを主成分とするモノマーに膨潤整濁させた後の頂合は、そのまゝラジカル頂合触媒の存在下、あるいは放射腰または光の照射下において、塊状頂合させるのが好ましいが、懸濁重合もである。ラジカル貫合触媒としては、α、αローアゾビスイソプチロニトリル、α、αローアゾビスイソプチロニトリル、ペンゾイルパーオキンド、ラウロイルパーオキンド、ジイルパーオートなどが使用され、重合温度は40~70℃が好ましい。

塊状重合は、2枚の強化カラス板の間に、軟質塩化ビニル製のチュープを挿入して組立てられたセル(celel)の間で行なって、いわゆ

タアクリレートの石油エーテル裕液に浸渡し、ボリマー中にエチレングリコールジメタアクリレートが、1モルの含まれるようにした後、石油エーテルを蒸発除去させる。エチレングリコールジメタアクリレートを含有した粉末状メチルメタアクリレートボリマーを密閉ガラス容器に入れ、空気を除去して窒素置換を行う。この状態でコバルト60の下線(2000キューリー)を25℃で10時間照射する。

照射後の粉末状ポリマーは、アセトンに殆ん ど不符であり、ゲル分率(全ポリマー重量に対 するアセトン不溶部分の重量の)は88%を示し た。

生成した粉末状力橋ポリマー10 重量部を、メチルメタアクリレートモノマー90 重量部に添加し、かきませながら彫構塊濁せしめる。メチルメタアクリレートモノマーに対して、α、αーフンピスインプチロニトリルを0.05 易添加し、このカ橋ポリマーを含むモノマー液を、強化かラス板のセルに注入する。セルを水槽に入れて、

るキャストシートを製造するのが好ましいが、 もちろん、シート状以外の金型の中で重合を行 なりこともできる。さらにまた、塊状重合で適 当な形状(たとえばシート状)の重合体を作製 した後、これを破粉砕して、押出成形機に通し てペレット化することにより、射出成形、押出 成形などの成形材料として使用することができ る。

本発明に使用するメチルメタアクリレートを主成分とするモノマーには、共重合モノマーおよび重合触媒以外に他の添加剤、たとえば連鎖移動剤、紫外線防止剤、光拡散剤、染顔料、難燃剤、滑剤、離型剤などを添加することができる。

次に本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

市販の粒径約0.3 mmの粉末状メチルメタアクリレートポリマー(旭化成工業KK製、商品名:デルパウダー80N)を、エチレンクリコールジメ

温度60℃で12時間加熱重合させる。重合終了後、 セルを温度110℃の熱風循環式乾燥機に入れて、 3時間キュアリングを行なり。冷却後、強化ガ ラス板を取り去ると、表面の均一なアクリル樹 脂ンート(厚さ3㎜)が得られる。このシート の熱変形温度(ASTM・D-256)を測定し、 その折曲げ加工性を試験した。

# 比較例1

実施例1の方法において、粉末カ橋ポリマーを全く添加しないで、メチルメタアクリレートモノマーに対してα,α'ーアソビスイソプチロニトリル0.05 名を添加し、強加ガラス板のセル中で重合させてアクリル樹脂シートを作製した。

#### 比較例2

メチルメタアクリレートモノマーに、エチレングリコールシメタアクリレート 1 モル名と、α,α'ーアゾピスインプチロニトリル 0.05 %とを添加し、強加ガラス板のセル中で重合させアクリル樹脂シートを作製した。

比較例3

特開 昭48-95490(5)

比較例2で作製したアクリル樹脂を設め砕し、 篩分して粒径1.0mm以下のものを集め、この粉末 カ橋ポリマーを、実施例1と全く同じ重量比で メチルメタアクリレートモノマーに膨稠と高さ せ、以下、実施例1と全く同じ方法で、 α , α' ーアンピスインプチロニトリルを添加し、強加 ガラス板のセル中で重合させアクリル樹脂シートを作製した。

以上に示した実施例1、比較例1~3において得られたアクリル樹脂シートの熱変形温度および折曲げ加工性を試験した結果を第1表にまとめて示す。

**館 1 表** 

i	粉末カ痛ボ	熱変形	折曲げ・
	リマーの添 加量(多)	温度(C)	加工性
実施例1	10	115	良好
比較例1	: · 0	9 8	良好.
比較例 2	(100)	105	折曲げ不可
比較例3	10	10,9	良好

メチルメタアクリレートポリマー中にメチルメタアクリレートモノマーが約5 重量の含まれるようにした後、石油エーテルを蒸発除去させる。メチルメタアクリレートポリマーを含有する粉末状メチルメタアクリレートポリマーを、密閉容器に入れ、空気を除去してブタジエンガスと置換する。この状態でコバルト60の r 線を25 Cで12時間照射する。照射後の粉末状ポリマーは、アセトンに対し部分的に不溶となり、ゲル分率43%を示した。

次にこの粉末状カ橋ポリマー15 重量部を、メチルメタアクリレートモノマー85重量部に、かきませながら膨稠懸潤せしめ、実施例1 と同様に、α,α'ーアゾビスイソプチロニトリルを添加した後、強化ガラス板のセルに注入して塊状重合を行ない、表面の均一なアクリル樹脂シートを得た。このシートの熱変形温度を測定し、折曲げ加工性を試験した。

#### 比較例4

実施例2において、メチルメタアクリレート、

◆表面温度 150℃のパイブヒータの上にア クリル樹脂シートを乗せ、直角に折り曲 けた場合のシートの表面状態の良・不良 を判定した(以下同じ)。

#### 奥施例 2

メチルメタアクリレート100部に、nードデシルメルカブタン05部と、α,α'ーアソビスイソプチロニトリル0.15部とを加え、この混合液を、流化ガラス板のセルに注入し、温度50℃の水槽中で12時間加熱重合させる。 重合終了後、セルを温度110℃の熱風循環式乾燥機に入れて、3時間キュアリングを行なう。冷却後、強化ガラス板を取り去り、得られたシートを粉砕し、篩分して粒径1.5mm以下の粉末を集める。

次に、この粒径1.5mm以下の粉末状メチルメタ アクリレートポリマーを、メチルメタアクリレ ートモノマーの石油エーテル溶液に受債させ、

nードデシルメルカプタン、α, α'ーアソビス イソプチロニトリルの混合液を、強化カラス板 のセル中で重合させた後、得られたシートを粉 砕して節分する際、粒径22~30mmの粒子を集め、

次に、この粒径22~30mmのメチルメタアクリレートポリマーに、実施例2と全く同じ方法で、メチルメタアクリレートモノマーを含衰させ、次いで密閉容器中でプタジェンガスの存在下に、7線を照射する(ゲル分率40%)。

次いで、このカ橋ボリマーを実施例2と全く同じ重量比で、メチルメタアクリレートモノマーに影瀾懸濁させ、以下、実施例2と全く同じ方法で、α,αーアソビスインプチロニトリルを添加し、強化ガラス板のセル中で重合させ、アクリル樹脂シートを得た。このものは表面に肌荒れを生じていた。

実施例2および比較例4において得られたア クリル樹脂シートの無変形温度および折曲げ加 工性の試験結果を第2表にまとめて示す。

第 2 表

	表面状態	熱変形温度(C)	折曲げ加工性
实施例 2	均一	117	良 好
比較例4	肌荒れ	116	ひょ割れ発生

#### 奥施例3

じ重量比でメチルメタアクリレートに影視懸渦させ、以下、実施例3と全く同じ方法で、α,αーアゾピスイソプチロニトリルを添加し、強化ガラス板のセル中で重合させ、アクリル樹脂シートを作製した。

実施例3および比較例5~6において得られたアクリル樹脂シートの熱変形温度および折曲げ加工性を試験した結果を第3表にまとめて示す。なお、比較例1の結果も同時に示した。

第 3 表

	粉末ヵ 稿。 ポリマーの	熱変形	折曲げ
	添加量(%)	温度(で)	加工性`
夷施例3	15	117	良好
比較例1	· . 0	98	良好
比較例 5	(100)	105	折曲げ不可
比較例 6	15	112	良好 、

と同様に r 線を25 ℃で10時間照射する。照射後のポリマーは30 免のゲル分率を示した。

次に、粉末状カ橋ポリマー15 重量部を、メチルメタアクリレートモノマー85 重量部にかきませながら影問懸濁せしめ、実施例 1 と同様に、α<sup>0</sup>,α'ーアソピスイソプチロニトリルを添加した後、強化ガラス板のセルに注入して塊状重合を行ない、アクリル樹脂シートを作製した。このシートの熱変形温度を測定し、折曲げ加工性を試験した。

#### 比較例5

メチルメタアクリレートモノマーに、プロバルギルメタアクリレート 5 モル 多と、 α , α'ーアゾピスイソプチロニトリル 0.0 5 多とを添加し、強化ガラス板のセル中で重合させ、熱硬化性のアクリル樹脂シートを作製した。

#### 比較例6

比較例5で作成したアクリル樹脂シートを微粉砕し、篩分して粒径1.0mm以下のものを集め、 この粉末状カ橋ボリマーを、実施例3と全く同

# 実施例 4

次にこの粉末状カ橋ポリマー15重量部を、メチルメタアクリレートとメチルアクリレートとの9:1(重量比)混合モノマー85重量部に、かきませながら影瀾懸濁させ、実施例1と同様に、α,α'ーアンビスインプチロニトリルを添加した後、

特朗 昭48-95490(7)

強化ガラス板のセルに注入して塊状重合を行ない、 アクリル樹脂シートを作製して熱変形温度を測定 し、折り曲げ加工性を試験した。

### 比較例?

実施例5の方法において、粉末状カ橋ポリマーを全く添加しないで、メチルメタアクリレートとメチルアクリレートとの9:1(重量比)混合モノマーに対して、α,α'ーアゾピスイソプチロニトリル 0.05%を添加し、強化ガラス板のセル中で重合させ、アクリル樹脂シートを作製した。

実施例 4 および比較例 7 において得られたアクリル樹脂シートの熱変形温度の測定結果を第 4 表に示す。

第 4 表

	粉末状ヵ 稿 ポリマーの添 加量 (%)	熱変形温度 (で)
実 施·例 4	15	114
比較例 7	0.	9.5

メタアクリレートモノマー90重量部に、かきま 6. ぜながら膨潤懸濁させ、実施例1と同様、α,α'ーアゾビスイソプチロニトリルを添加した後、強化ガラス板のセルに注入し、塊状重合を行なって、アクリル樹脂シートを作製した。このシートの熱変形温度を測定した。その結果を第6表に示す。なお、この表には、比較例として、実施例5の方法において、粉末状カ橋ポリマーを全く添加しない場合(比較例1に相当する)のデータも示した。

·第 6 表

E			
	粉末カ橋。ポリマー	熱変形温度	
	の添加量(%)	(C)	
実施例5	10	116	
比較例1	. 0	98	

特許出願人

旭化成工業株式会社

代 理 人

J . 1

明

フチロニトリル0.6gを溶解させ、これを14の オートクレープ中の水性媒体(水500g、メタ クリル酸ナトリウム3g、リン酸2水素ナトリ ウム3g)に懸濁させ、温度80℃で重合を開始 した。内部温度の急上昇が見られる時点で冷却 を開始し、重合を終了する。得られた懸濁粒子

メチルメタアクリレート2008に、カードチ

シルメルカプタン19、α, $\alpha$ 'ーアゾビスイソ:

を、口過、洗浄し、80℃で48時間乾燥する。このようにして得られた粉末状メチルメタアクリレートポリマー中に含まれるメチルメタアクリ

レートモノマーを、ガスクロマトクラフィーで

定量した所、約5%であった。

次に、このメチルメタアクリレートモノマーを含有する粉末状メチルメタアクリレートポリマーを、密閉容器に入れ、アセチレンガスと置換した後、7線を25℃で10時間照射する。照射後のポリマーは、39%のグル分率を示した。

. この粉末状カ橋ポリマー10重量部を、メチル

#### 6. 前記以外の発明者

夹施例5

神奈川県横浜市金沢区谷津町151-3